

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE –  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>D21H 25/18, B44D 7/00, B41M 7/00</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/19224</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Mai 1997 (29.05.97)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/05176 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. November 1996 (22.11.96) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 43 707.1 23. November 1995 (23.11.95) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH [DE/DE]; Universität des Saarlandes, Gebäude 43, Im Stadtwald, D-66123 Saarbrücken (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). KASEMANN, Reiner [DE/DE]; Niedermairstrasse 17, D-85625 Glonn (DE). SEPEUR, Stefan [DE/DE]; Zur Lambertstrasse 49, D-66787 Wadgassen (DE). DUDDECK, Helmut [DE/DE]; Pettenkoferweg 4, D-44801 Bochum (DE). <b>(74) Anwalt:</b> BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRESERVING PAPER <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUM KONSERVIEREN VON PAPIER <b>(57) Abstract</b> <p>A process is disclosed for preserving paper involving the following steps: (a) a plurality of paper layers in contact with one another at least in regions is simultaneously brought into contact with a preservative fluid containing polycondensates based on one or more hydrolytic polycondensation-capable compounds of elements M of main groups III-V and sub-groups II-IV of the periodic table; in said polycondensates, at least one organic group (G) with at least two carbon atoms and for each carbon atom at least one atom selected from hydrogen or fluorine and without polar substituents is bound, either directly via one of the carbon atoms or via a connecting group A, to at least 0.1 % of the central atoms M; and (b) the paper thus treated with the preservative fluid is dried and/or hardened. In one example of the production of the preservative fluid, 27 g (1.5 mol) of water were stirred into a solution of 55.8 g (0.2 mol) of <math>\gamma</math>-glycidoxypolytriethoxysilane and 5.1 g (0.01 mol) of 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane. The reaction mixture was then heated for six hours under reflux conditions. 20 g (0.08 Mol) of bisphenol S were added to the by then single-phase solution which was then diluted with 100, 150 or 200 g ethanol. After the bisphenol S had dissolved, 0.8 g (0.001 Mol) of 1-methylimidazole were added as a cross-linking catalyst and the reaction mixture was stirred for 10 minutes. For coating, the solution was poured into a crystallisation dish.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zum Konservieren von Papier, welches umfasst (a) das gleichzeitige Kontaktieren einer Mehrzahl von sich zumindest in Teilbereichen berührenden Lagen aus Papier mit einer Konservierungsflüssigkeit, die Polykondensate auf der Basis von einer oder mehreren zur hydrolytischen Polykondensation befähigten Verbindungen der Elemente M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente umfasst, wobei in diesen Polykondensaten an mindestens 0,1 % der Zentralatome M mindestens eine organische Gruppe G, die mindestens 2 Kohlenstoffatome, an die jeweils mindestens ein aus Wasserstoff- und Fluoratomen ausgewähltes Atom gebunden ist, umfasst und keine polaren Substituenten aufweist, entweder direkt über eines der Kohlenstoffatome oder über eine Verbindungsgruppe A gebunden ist; und (b) die Trocknung und/oder Härtung des mit der Konservierungsflüssigkeit behandelten Papiers. In einem Beispiel zur Herstellung der Konservierungsflüssigkeit wurden zu einer Lösung von 55,8 g (0,2 Mol) <math>\gamma</math>-Glycidoxypolytriethoxysilan und 5,1 g (0,01 Mol) 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS) unter Rühren 27 g (1,5 Mol) Wasser gegeben, worauf die Reaktionsmischung 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde. Zu der dann einphasigen Lösung wurden 20 g (0,08 Mol) Bisphenol S gegeben, worauf mit 100, 150 oder 200 g Ethanol verdünnt wurde. Nach Auflösung der Bisphenol S wurden 0,8 (0,001 Mol) 1-Methylimidazol als Vernetzungskatalysator zugesetzt, worauf die Reaktionsmischung 10 Minuten gerührt wurde. Zur Beschichtung wurde die Lösung in eine Kristallisierschale gegeben.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## VERFAHREN ZUM KONSERVIEREN VON PAPIER

Obwohl die Zerstörung bzw. der Zerfall von Papier, nicht zuletzt auch durch Umwelt- bzw. Umgebungseinflüsse, wenig im öffentlichen Bewußtsein ist, ist es eine Tatsache, daß durch diesen Verfall von Papier weltweit jährlich Schäden in Milliardenhöhe entstehen, ganz abgesehen davon, daß dadurch zum Teil auch kultur- und kunsthistorisch wertvolles Material unwiederbringbar verlorengeht.

Hauptursache dafür sind die durch die Papierherstellung bedingten Schwefelsäuregehalte, die zu einer langsamen, aber stetig fortschreitenden, katalytisch bedingten Hydrolyse des Zellulosegerüsts führen.

Es gibt zwar Entsäuerungs-Verfahren, mit denen diese Zerstörung von Papier verlangsamt oder kaschiert werden kann, doch wird damit der Verfall zwar gestoppt, jedoch keine Verfestigung erzielt. Zur Verfestigung muß jedes Blatt (z.B. eines Buches) einzeln behandelt werden. Daher sind die bisher für diesen Zweck eingesetzten Verfahren sehr aufwendig und zudem auch nur von begrenzter Effektivität.

Es besteht daher ein dringendes Bedürfnis nach einem Verfahren mit dem Papier bzw. Papierprodukte, insbesondere (wertvolle) Bücher, alte (historische) Schriftstücke (wie z.B. Urkunden, Landkarten usw.) aber auch Kunstwerke (Zeichnungen, Radierungen, Tintenstiche, Kunstdrucke usw.) und Druckerzeugnisse, die intensivem Gebrauch ausgesetzt sind (z.B. Bücher in Bibliotheken, Banknoten) einfach und wirkungsvoll entsäuert und gleichzeitig verfestigt (im folgenden pauschal als "konserviert" bezeichnet) werden können. Die Verfestigung ist zwar durch Imprägnieren mit organischen polymerisierbaren Monomeren und anschließende Polymerisation derselben prinzipiell möglich, sich berührende Seiten, z.B. eines Buches, verkleben dabei aber irreversibel. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit

insbesondere die Bereitstellung eines Verfahrens, das durch einfaches Imprägnieren die gleichzeitige Entsäuerung und Verfestigung von Papier bewirkt, ohne daß sich berührende Papierlagen dabei zusammenkleben.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die obige Aufgabe gelöst werden kann durch ein Verfahren zum Konservieren von Papier, welches umfaßt

(a) das gleichzeitige Kontaktieren einer Mehrzahl von sich zumindest in Teilbereichen berührenden Lagen (z.B. Blätter, Bögen oder Bahnen) aus Papier mit einer Konservierungsflüssigkeit, die Polykondensate auf der Basis von einer oder mehreren zur hydrolytischen Polykondensation befähigten Verbindungen der Elemente M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente umfaßt, wobei in diesen Polykondensaten an mindestens 0,1% der Zentralatome M mindestens eine organische Gruppe G, die mindestens 2 Kohlenstoffatome, an die jeweils mindestens ein aus Wasserstoff- und Fluoratomen ausgewähltes Atom gebunden ist, umfaßt und keine polaren Substituenten aufweist, entweder direkt über eines der Kohlenstoffatome oder über eine Verbindungsgruppe A gebunden ist; und

(b) die Trocknung und/oder Härtung des mit der Konservierungsflüssigkeit behandelten Papiers.

Unter dem Ausdruck "Papier" werden in der vorliegenden Erfindung Produkte auf der Basis von verfilzten Pflanzenfasern, insbesondere auf der Basis von Zellstoff, Holsschliff, Strohzellstoff, Hadernhalbstoff und Altpapierhalbstoff, verstanden. Beispielsweise schließt dieser Begriff graphische Papiere (z.B. Schreib- und Druckpapiere) ein. Selbstverständlich können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aber auch andere Produkte wie

z.B. Kraftpapier, Karton und Pappe behandelt werden, obwohl in den letztgenannten Fällen eine wirkungsvolle Konservierung in den meisten Fällen nicht erforderlich sein wird.

5

Bei den obigen Elementen M aus den Hauptgruppen III bis V und den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente handelt es sich z.B. um mindestens ein aus Silicium, Aluminium, Bor, Zinn, Zirkonium, Vanadium und Zinn ausgewähltes Element, wobei Si, Al und Zr bevorzugt sind. Insbesondere sind vorzugsweise 75 bis 100 und besonders bevorzugt 90 bis 100% aller Zentralatome der in der Beschichtungszusammensetzung vorliegenden Polykondensate Silicium-, Aluminium- und/oder Zirkoniumatome.

15

Erfindungsgemäß sind an mindestens 0,1% (vorzugsweise mindestens 0,5% und insbesondere mindestens 1%) aller in den obigen Polykondensaten vorhandenen Zentralatome M organische Gruppen G gebunden, die mindestens 2 (vorzugsweise mindestens 3 und insbesondere mindestens 5) Kohlenstoffatome aufweisen, an die jeweils mindestens ein und vorzugsweise mindestens zwei aus Wasserstoff- und Fluoratomen ausgewählte Atome gebunden sind, und die über keine polaren Substituenten verfügen. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Gruppen G um gegebenenfalls teilweise fluorierte aliphatische Gruppen, insbesondere Alkyl- und/oder Alkenylgruppen. Bei diesen Gruppen kann es sich z.B. um solche von langkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren wie z.B. Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure usw. handeln. Diese Ketten können z.B. durch Chelatbildung der entsprechenden Säure mit einer zur Hydrolyse befähigten Ausgangsverbindung von z.B. Al oder Zr in die Polykondensate eingeführt worden sein. In diesem Fall ist die obige Verbindungsgruppe A somit eine Chelat-bildende Gruppe, die zu der Struktur

20

5

30

35



5

führt.

Beispiele für teilweise fluorierte Gruppen G, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können (und erfindungsgemäß auch bevorzugt sind) sind Gruppen, die über aliphatische Kohlenstoffatome verfügen, an die insgesamt 2 bis 30 (vorzugsweise 3 bis 25, noch bevorzugter 5 bis 20 und besonders bevorzugt 8 bis 18) Fluoratome gebunden sind, und die (zumindest im Fall der direkten Bindung von G an M) jeweils durch mindestens 2 Atome (vorzugsweise Kohlenstoffatome) vom Zentralatom M getrennt sind.

In der oben angegebenen Zahl der Fluoratome, die an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, sind diejenigen Fluoratome nicht berücksichtigt, die gegebenenfalls in anderer Weise, z.B. an aromatische Kohlenstoffatome, gebunden sind (z.B. im Fall von  $\text{C}_6\text{F}_4$ ). Bei der fluorhaltigen Gruppe kann es sich auch um einen Chelatliganden handeln. Ebenso ist es möglich, daß sich ein oder mehrere Fluoratome an einem Kohlenstoffatom befinden, von dem eine Doppel- oder Dreifachbindung ausgeht. Insbesondere im Hinblick auf die Zugänglichkeit der entsprechenden Ausgangssubstanzen (d.h. der (teilweise) hydrolysierbaren Verbindungen der Elemente M) werden fluorhaltige, nicht-hydrolysierbare Gruppen bevorzugt, die vorzugsweise an Siliciumatome gebunden sind. Konkrete Beispiele für derartige fluorhaltige, nicht-hydrolysierbare Gruppen sind z.B.:

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2-$  und  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ .

Unter diesen Gruppen werden  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ,  $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$  und  $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$  besonders bevorzugt. Selbstverständlich können aber auch andere fluorhaltige Gruppen G erfindungsgemäß eingesetzt werden, ebenso wie Mischungen von unterschiedlichen fluorhaltigen Gruppen G.

Fluorhaltige Polykondensate, wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sowie deren Herstellung sind in WO92/21729 (EP-A-587 667) detailliert beschrieben. Auf die gesamte Offenbarung dieser Anmeldung wird deshalb hiermit ausdrücklich Bezug genommen. In dieser Anmeldung sind auch konkrete zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polykondensate geeignete Verbindungen, insbesondere von Si, Al und Zr, angegeben.

Bevorzugt befindet sich an mindestens 25% der Zentralatome M der Polykondensate mindestens eine (z.B. eine oder zwei) nicht-hydrolysierbare bzw. nicht-hydrolysierende organische Gruppe, einschließlich der obigen Gruppen G. Unter "nicht-hydrolysierend" wird im vorliegenden Zusammenhang eine Gruppe verstanden, die zwar prinzipiell einer Hydrolyse zugänglich ist, aber unter den gegebenen Bedingungen bei der Herstellung der Polykondensate, der Behandlung des Papiers und der anschließenden Trocknung und/oder Härtung tatsächlich nicht hydrolysiert. Beispiele für die letztgenannten Gruppen können z.B. auch die obigen Chelatbildenden Gruppen A einschließen. Bevorzugt sind an 50 bis 100 und insbesondere 75 bis 100% der Zentralatome M in den Polykondensaten jeweils eine oder zwei (vorzugsweise eine) nicht-hydrolysierbare bzw. nicht-hydrolysierende Gruppen gebunden. Diese Gruppen können z.B. ausgewählt werden aus Alkyl (insbesondere  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere  $\text{C}_{2-4}$ -Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere  $\text{C}_{2-4}$ -Alkinyl, wie z.B. Ethinyl und Propinyl) und Aryl (insbesondere  $\text{C}_{6-10}$ -Aryl, wie z.B. Phenyl und

Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen bzw. zumindest diejenigen, die von Gruppen G verschieden sind, gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z.B. Chlor, Brom, Hydroxy, Alkoxy, Epoxy, (gegebenenfalls substituierendes) Amino usw. aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und Aryl-substituierten Reste, wie z.B. Cyclohexyl und Benzyl, ein, während die Alkenyl- und Alkynylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie z.B. Tolylyl und Xylylyl) mit einschließen sollen. Besonders bevorzugte Gruppen sind Gruppen H', die über eine (gegebenenfalls mehrfach) ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verfügen und/oder eine hochreaktive funktionelle Gruppe wie z.B. Epoxy aufweisen. Unter den ungesättigten Gruppen sind insbesondere zu erwähnen Gruppen, die über einen (Meth)acryloxyrest (insbesondere einen (Meth)acryloxy-C<sub>1-4</sub>-Alkylrest wie z.B. (Meth)acryloxypropyl) verfügen. Die Anwesenheit derartiger Gruppen in den entsprechenden Polykondensaten hat den Vorteil, daß nach der Behandlung des Papiers mit der Konservierungsflüssigkeit eine zweifache Härtung erfolgen kann, nämlich eine thermisch oder photochemisch induzierte Verknüpfung der ungesättigten organischen Reste durch (radikalische) Polymerisation (bzw. eine Ringöffnungspolymerisation im Falle von Epoxidringen) und eine thermische Vervollständigung der Polykondensation (z.B. durch Wasserabspaltung aus noch vorhandenen M-OH-Gruppen).

Erfindungsgemäß wird es demnach bevorzugt, wenn 1 bis 100, insbesondere 5 bis 85 und besonders bevorzugt 20 bis 70 Molprozent der nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden organischen Gruppen (einschließlich der Gruppen G) mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung und/oder einen Epoxidring aufweisen.



Bei den zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit bzw. Polykondensate verwendeten (teilweise) hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen handelt es sich um solche von Elementen der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems.

Selbstverständlich können zusätzlich auch andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche von Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z.B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen V bis VIII des Periodensystems. Vorzugsweise machen die soeben genannten Verbindungen aber nicht mehr als 10 und insbesondere nicht mehr als 5 Molprozent der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen in den Ausgangsverbindungen (die nicht notwendigerweise als monomere Verbindungen, sondern bereits als entsprechende Vorkondensate von Verbindungen eines oder mehrerer der Elemente M eingesetzt werden können) sind - teilweise abhängig vom Zentralatom M - Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, z.B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C<sub>1-4</sub>-Acyloxy, z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Acyl (z.B. Acetyl).

Neben den oben genannten hydrolysierbaren Gruppen können als weitere ebenfalls geeignete Gruppen erwähnt werden Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (z.B.  $\beta$ -Methoxyethoxy).

Da die hydrolysierbaren Gruppen im konservierten Papier praktisch nicht mehr vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse (und Kondensation) verlorengehen, wobei die

Hydrolyseprodukte früher oder später möglicherweise auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden müssen (insbesondere wenn ein derartiges Hydrolyseprodukt in der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit auf das zu konservierende Papier oder dessen Bestandteile einen ungünstigen Einfluß ausüben würde), sind solche hydrolysierbare Gruppen besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. niederen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanolen führen. Die letztgenannten hydrolysierbaren Gruppen sind auch deshalb bevorzugt, weil sie bei der Hydrolyse den pH-Wert praktisch nicht beeinflussen (im Gegensatz zu z.B. Halogen).

Neben den oben beschriebenen Polykondensaten und gegebenenfalls Wasser und Hydrolyseprodukten aus der Hydrolyse der Ausgangsverbindungen können in der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit auch andere Komponenten anwesend sein, die selbstverständlich keinen schädlichen Einfluß auf das zu konservierende Papier bzw. dessen Bestandteile (wie z.B. Leim-, Füll- und Farbstoffe, Harze usw.) und die auf das Papier aufgebrachten Stoffe (z.B. Druckfarbe, Tinte, Graphit usw.) ausüben dürfen.

So wird die erfindungsgemäß eingesetzte Konservierungsflüssigkeit in den meisten Fällen ein Lösungsmittel zur Einstellung der Viskosität der Konservierungsflüssigkeit enthalten. Bei diesem Lösungsmittel kann es sich um Wasser und/oder organische Lösungsmittel handeln. Unter den organischen Lösungsmitteln sind insbesondere die niederen Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol und die Butanole, zu nennen, da diese in der Regel bereits als Nebenprodukte der Polykondensationsreaktion unter Verwendung der bevorzugten Ausgangsmaterialien (siehe oben) gebildet werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von

Lösungsmitteln eingesetzt werden, z.B. Mischungen aus den durch die Hydrolysereaktion gebildeten Nebenprodukten (z.B. Alkoholen) und anderen (vorzugsweise leicht flüchtigen) Lösungsmitteln wie z.B. Ethern, Ketonen, Estern und  
5 (aliphatischen oder aromatischen) Kohlenwasserstoffen. Der Gesamtfeststoffgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit beträgt in der Regel 10 bis 75, vorzugsweise 15 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40 Gewichtsprozent.

10 Insbesondere in dem Fall, wo zumindest ein Teil der nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden organischen Gruppen, die an Zentralatome M gebunden sind, über reaktive Mehrfachbindungen und/oder andere reaktive Gruppen (z.B.  
15 Epoxidringe) verfügt, kann die Konservierungsflüssigkeit auch Verbindungen enthalten, die mit derartigen Gruppen bzw. Gruppierungen im Rahmen einer thermisch oder photochemisch induzierten Reaktion reagieren können. Es kann sich somit z.B. beim Vorliegen von nicht-  
20 hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden organischen Gruppen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung (wie z.B. (Meth)acryloxyalkyl-Gruppen) als zweckmäßig erweisen, der Konservierungsflüssigkeit organische ungesättigte Verbindungen zuzusetzen, die dann  
5 mit diesen ungesättigten Gruppen der Polykondensate copolymerisieren können. Beispiele für derartige ungesättigte organische Verbindungen sind Styrol, Acrylsäure, Methacrylsäure oder entsprechende Derivate (z.B. Ester, Amide, Nitrile) der soeben genannten Säuren.  
30 Derartige Verbindungen können auch teil- oder perfluoriert sein. Ebenso können Verbindungen eingesetzt werden, die über (per)fluorierte Gruppen verfügen, welche während der Herstellung der Konservierungsflüssigkeit bzw. der Polykondensate mit nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-  
35 hydrolysierenden nicht-fluorierten Gruppen reagieren und dabei fluorierte Gruppen liefern (z.B. durch Reaktion von S-H- oder N-H-Gruppen mit Hexafluorpropenoxid).

Weiter kann z.B. im Fall des Vorliegens von Epoxid-haltigen organischen Gruppen an Zentralatomen M die Konservierungsflüssigkeit Verbindungen enthalten, die mit den Epoxidringen eine (katalytische) Ringöffnungspolymerisation eingehen können, wie z.B. Hydroxyl- und Amingruppen-haltige Verbindungen (z.B. Phenole).

Durch Zusatz der oben genannten organischen Verbindungen, die mit an den Zentralatomen M der erfindungsgemäß eingesetzten Polykondensate vorhandenen organischen Gruppen reagieren können, ist es möglich, die Eigenschaften der resultierenden Imprägnierung auf die speziellen Gegebenheiten (Art und Beschaffenheit des zu konservierenden Papiers usw.) einzustellen.

Insbesondere wenn sich unter den organischen Gruppen in den Polykondensaten der erfindungsgemäß eingesetzten Konservierungsflüssigkeit solche mit ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen befinden, enthält die Konservierungsflüssigkeit vorzugsweise auch einen Katalysator für die thermisch und/oder photochemisch induzierte Härtung der auf das Papier aufgebrachten Polykondensate. So kann z.B. die Zugabe eines Photopolymerisationsinitiators erfolgen. Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure<sup>(R)</sup> 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure<sup>(R)</sup> 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure<sup>(R)</sup>-Typ; Darocur<sup>(R)</sup> 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether,

Benzyldimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon,  
Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone.

5 Als einsetzbare thermische Initiatoren kommen unter anderem  
organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden,  
Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden,  
Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in  
Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische  
10 Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und  
Azobisisobutyronitril.

Im Falle der Anwesenheit von Epoxidringen können die  
üblichen Ringöffnungs-Katalysatoren in der  
Konservierungsflüssigkeit vorhanden sein, wie z.B. tertiäre  
15 Amine (z.B. Imidazol und dessen Derivate).

Die obigen Initiatoren werden der Konservierungsflüssigkeit  
in üblichen Mengen zugegeben. So kann beispielsweise einer  
Konservierungsflüssigkeit, die 30 bis 50 Gewichtsprozent  
20 Feststoff enthält, Initiator in einer Menge von z.B. 0,5  
bis 2 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge)  
zugemischt werden.

Schließlich enthält die Konservierungsflüssigkeit  
5 vorzugsweise auch mindestens eine Substanz, die die im  
Papier enthaltene Säure (zumindest teilweise)  
neutralisiert, d.h. ein Entsäuerungsmittel und/oder einen  
Puffer. Zu diesem Zweck eignen sich alle dem Fachmann für  
die Neutralisation von Säure bekannten Verbindungen, soweit  
30 sie die anschließend durchzuführenden Reaktionen (z.B.  
Härtung durch weitere Kondensation, Polymerisation etc.)  
nicht stören. Als Beispiele können anorganische und  
organische Basen (z.B. Amine), Ammoniumsalze und andere  
Salze, die in wässriger Lösung basisch reagieren, genannt  
35 werden.

Die hergestellte Konservierungsflüssigkeit kann entweder als solche oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels (z.B. der durch Hydrolyse der Alkoxide entstandenen Alkohole) und/oder nach Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels zwecks Viskositätserniedrigung mit dem Papier in Kontakt gebracht werden. Spätestens vor der Verwendung der Konservierungsflüssigkeit können dieser noch übliche (für das Papier und dessen Bestandteile nicht schädliche) Additive zugegeben werden, wie z.B. Färbemittel, Oxidationsinhibitoren, Verlaufsmittel, UV-Absorber und dergleichen.

Die gegebenenfalls (und vorzugsweise) mit einem Initiator und gegebenenfalls anderen Additiven versehene Konservierungsflüssigkeit wird dann mit dem Papier in Berührung gebracht, vorzugsweise durch Eintauchen des Papiers in die Konservierungsflüssigkeit. Vor der Trocknung und/oder Härtung wird überschüssige Konservierungsflüssigkeit vorzugsweise entfernt (z.B. durch Abtropfenlassen oder Abquetschen). Die Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur.

Nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung kann die das Papier imprägnierende Konservierungsflüssigkeit abhängig von der Art bzw. der Anwesenheit eines Initiators thermisch und/oder durch Bestrahlung in an sich bekannter Weise gehärtet werden.

Im Fall der thermischen Härtung liegen die Härtungstemperaturen vorzugsweise bei mindestens 50°C, insbesondere mindestens 90°C. Die maximale Härtungstemperatur wird unter anderem auch von der thermischen Belastbarkeit des zu behandelnden Papiers bestimmt. Vorzugsweise werden Härtungstemperaturen von 180°C und insbesondere 150°C nicht überschritten. Die

Härtungszeit beträgt in der Regel 1 bis 2 Stunden.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

5

### B e i s p i e l 1

Zu einer Lösung von 55,8 g (0,2 Mol)

$\gamma$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan und 5,1 g (0,01 Mol)

10 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS) wurden unter Rühren 27 g (1,5 Mol) Wasser gegeben, worauf die Reaktionsmischung 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde.

Zu der dann einphasigen Lösung wurden 20 g (0,08 Mol)

15 Bisphenol S gegeben, worauf mit 100, 150 oder 200 g Ethanol verdünnt wurde. Nach Auflösung des Bisphenol S wurden 0,8 g (0,001 Mol) 1-Methylimidazol als

Vernetzungskatalysator zugesetzt, worauf die

Reaktionsmischung 10 Minuten gerührt wurde. Zur

20 Beschichtung wurde die Lösung in eine Kristallisierschale gegeben.

Es wurden drei Blätter Papier (10 cm x 10 cm) zugeschnitten und 10 Minuten unter vollständiger Bedeckung in das Sol eingelagert. Dann wurden die Papierblätter zwischen zwei

5 Glasplatten (10 cm x 10 cm) gelegt und durch festes Zusammenpressen von überschüssigem Sol befreit. Die getränkten Papierblätter wurden dann zwischen den Glasplatten 1 Stunde in einem vorgeheizten Trockenschrank bei 130°C ausgehärtet.

30

Die Blätter verklebten bei den obigen Verdünnungen weder untereinander noch mit der Glasplatte.

## B e i s p i e l 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß kein Bisphenol S eingesetzt wurde.

Als Ergebnis wurde ebenfalls festgestellt, daß die Blätter weder untereinander noch mit der Glasplatte verklebten.

## B e i s p i e l 3

Zu einer Lösung von 49,7 g (0,2 Mol) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 5,1 g (0,01 Mol) FTS wurden unter Rühren 17 g (0,94 Mol) Wasser gegeben, worauf die resultierende Mischung 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. Die dann einphasige Lösung wurde mit 100, 150 oder 200 g Ethanol verdünnt und darauf mit 0,16 g (0,001 Mol) Azobisisobutyronitril (AIBN) als Polymerisationskatalysator versetzt. Das resultierende Sol wurde noch ca. 20 Minuten gerührt, bis sich das AIBN vollständig gelöst hatte und dann zur Beschichtung in eine Kristallisierschale gegeben. Das weitere Verfahren war wie in Beispiel 1 beschrieben.

Als Ergebnis wurde festgestellt, daß die Blätter weder untereinander noch mit der Glasplatte verklebten.

## B e i s p i e l 4

Das Verfahren von Beispiel 3 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß zusätzlich 1,8 g (0,01 Mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurden und die zugesetzte Wassermenge 17,8 g (0,99 Mol) betrug.

Es wurde kein Verkleben der Papierblätter, weder untereinander noch mit der Glasplatte, beobachtet.



## B e i s p i e l 5

Zu einer Lösung von 24 g (0,2 Mol) Dimethyldimethoxysilan,  
4,36 g (0,02 Mol) Methyloctyldimethoxysilan und 5,1 g  
5 (0,01 Mol) FTS wurden unter Rühren 12,9 g (0,72 Mol) Wasser  
und 50 g Ethanol gegeben, worauf 6 Stunden am Rückfluß  
erhitzt wurde. Die dann einphasige Lösung wurde mit 50,  
100 oder 150 g Ethanol verdünnt und zur Beschichtung in eine  
Kristallisierschale gegeben. Das weitere Verfahren war wie  
10 in Beispiel 1 beschrieben.

Die Blätter verklebten bei den angegebenen Verdünnungen  
weder untereinander noch mit der Glasplatte.

15

## B e i s p i e l 6

Das Verfahren von Beispiel 5 wurde wiederholt, mit der  
Ausnahme, daß zusätzlich 7,2 g (0,04 Mol)  
3-Aminopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurden und die  
20 verwendete Wassermenge 15,1 g (0,84 Mol) betrug.

Die Blätter verklebten weder untereinander noch mit der  
Glasplatte.

5

## B e i s p i e l 7

In eine wie in den Beispielen 1 bis 6 hergestellte Lösung  
wurde ein Buch mit Blättern, deren Brüchigkeit gerade noch  
ein vorsichtiges Umblättern erlaubte, getaucht und dann  
30 ließ man die Lösung etwa 30 Minuten lang einwirken. Darauf  
wurde das Buch aus der Lösung genommen, mit dem Druck der  
Hand von überschüssiger Lösung befreit und in einem Ofen  
bei 60°C mehrere Stunden getrocknet. Die einzelnen  
Buchseiten waren nicht verklebt. Die Naßreißfestigkeit  
35 hatte sich vervierfacht. Das Aufträufeln von  $H_2SO_4$  bewirkte  
keine Bildung von Löchern.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Konservieren von Papier, umfassend

5 (a) das gleichzeitige Kontaktieren einer Mehrzahl von sich zumindest in Teilbereichen berührenden Lagen aus Papier mit einer Konservierungsflüssigkeit, die Polykondensate auf der Basis von einer oder mehreren zur hydrolytischen Polykondensation  
10 befähigten Verbindungen der Elemente M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente umfaßt, wobei in diesen Polykondensaten an mindestens 0,1% der Zentralatome M jeweils mindestens eine  
15 organische Gruppe G, die mindestens 2 Kohlenstoffatome, an die jeweils mindestens ein aus Wasserstoff- und Fluoratomen ausgewähltes Atom gebunden ist, umfaßt und keine polaren Substituenten aufweist, entweder direkt über  
20 eines der Kohlenstoffatome oder über eine Verbindungsgruppe A gebunden ist; und

(b) die Trocknung und/oder Härtung des mit der Konservierungsflüssigkeit behandelten Papiers.

5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente M aus Si, Al, B, Sn, Zr, V und Zn, insbesondere Si, Al und Zr, oder Mischungen dieser Elemente ausgewählt sind.

30 3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 0,5 und insbesondere mindestens 1% der Zentralatome M organische Gruppen G aufweisen.

35 4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Gruppen G

über mindestens 3 und vorzugsweise mindestens 5 Kohlenstoffatome verfügen, an die jeweils mindestens ein und vorzugsweise mindestens zwei aus Wasserstoff- und Fluoratomen ausgewählte Atome gebunden sind.

5

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Gruppen G um gegebenenfalls teilweise fluorierte aliphatische Gruppen, vorzugsweise Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, handelt.

10

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen G Gruppen umfassen, in denen 2 bis 30 Fluoratomen an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die im Falle der direkten Bindung der Gruppe G durch mindestens 2 Atome von M getrennt sind.

15

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungsgruppe A einen Chelat-Komplex mit M bildet.

20

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Chelat-Komplex M über mindestens zwei aus Sauerstoff- und Stickstoffatomen ausgewählte Atome der Gruppe A koordiniert ist.

5

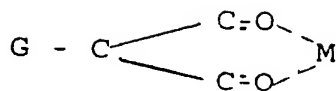
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Chelat-Komplex die Struktur

30



35

oder



aufweist.

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich an den Zentralatomen M neben den Gruppen G auch organische Gruppen H befinden, die von den Gruppen G verschieden sind und insbesondere Mehrfachbindungen, funktionelle Gruppen und/oder Heteroatome im bzw. am Kohlenstoffgerüst aufweisen.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen H Gruppen H' umfassen, die, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren, eine thermische und/oder photochemische Härtingsreaktion eingehen können.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen H' Gruppen mit polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindungen und/oder Epoxidringen umfassen.
13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Konservierungsflüssigkeit zusätzlich einen oder mehrere Katalysatoren, ausgewählt aus thermischen und photochemischen Polymerisationskatalysatoren und Katalysatoren für die Epoxid-Ringöffnungspolymerisation, enthält.
14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Konservierungsflüssigkeit zusätzlich mindestens eine

organische Verbindung enthält, die sich an einer Polymerisationsreaktion beteiligen kann.

- 5 15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Konservierungsflüssigkeit zusätzlich Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus aliphatischen Alkoholen, enthält.
- 10 16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Konservierungsflüssigkeit zusätzlich ein Entsäuerungsmittel und/oder eine Pufferverbindung enthält.
- 15 17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktieren durch Eintauchen der Lagen aus Papier in die Konservierungsflüssigkeit erfolgt.
- 20 18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung und/oder Härtung in einem Ofen durchgeführt wird.
- 5 19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Mehrzahl von Lagen aus Papier um ein ganzes Buch handelt.
- 30 20. Konserviertes Papier, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 96/05176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D21H25/18 B44D7/00 B41M7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21H B44D B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 582 265 (BATTELLE INGENIEURTECHNIK GMBH) 9 February 1994 see column 1 - column 4	1,14,15, 20
A	see the whole document ---	16-19
Y	WO,A,92 21729 (INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNU) 10 December 1992 cited in the application	1,2,4-6, 10-15,20
A	see the whole document ---	1-15,17, 18
Y	US,A,4 049 861 (NOZARI MOHAMMAD S) 20 September 1977 see the whole document ---	1,2,4-6, 10-15
Y	US,A,4 619 949 (KISTNER JOHN F) 28 October 1986 see the whole document ---	1,2,4-6, 10-15
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 1997

Date of mailing of the international search report

04.04.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. ( + 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: ( + 31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/JP 96/05176

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US,A,5 322 558 (WITTEKIND JURGEN ET AL) 21 June 1994</p> <p>-----</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Original Application No

PCT/EP 96/05176

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-582265	09-02-94	DE-C- 4225780 US-A- 5482781	05-01-94 09-01-96
WO-A-9221729	10-12-92	DE-A- 4118184 AT-T- 127824 DE-D- 59203695 EP-A- 0587667	10-12-92 15-09-95 19-10-95 23-03-94
US-A-4049861	20-09-77	AU-B- 503610 CA-A- 1098246 CH-A- 605122 DE-A- 2609148 FR-A- 2303055 GB-A- 1546887 JP-C- 1332918 JP-A- 51126222 JP-B- 61001476 SE-B- 425501 SE-A- 7602448 AU-A- 1172676 BE-A- 839262	13-09-79 24-03-81 29-09-78 16-09-76 01-10-76 31-05-79 28-08-86 04-11-76 17-01-86 04-10-82 08-09-76 08-09-77 06-09-76
US-A-4619949	28-10-86	US-A- 4587169 AU-B- 578483 AU-A- 4527085 CA-A- 1270086 EP-A- 0175473 JP-A- 61060765	06-05-86 27-10-88 20-02-86 05-06-90 26-03-86 28-03-86
US-A-5322558	21-06-94	DE-A- 4138750 AT-T- 136078 CA-A- 2083549 DE-D- 59205843 EP-A- 0545180 ES-T- 2087406 JP-A- 5302300	27-05-93 15-04-96 27-05-93 02-05-96 09-06-93 16-07-96 16-11-93



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intel Aktenzeichen  
PCT 96/05176

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 D21H25/18 B44D7/00 B41M7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 D21H B44D B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 582 265 (BATTELLE INGENIEURTECHNIK GMBH) 9.Februar 1994 siehe Spalte 1 - Spalte 4	1,14,15, 20
A	siehe das ganze Dokument	16-19
Y	WO,A,92 21729 (INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNU) 10.Dezember 1992 in der Anmeldung erwähnt	1,2,4-6, 10-15,20
A	siehe das ganze Dokument	1-15,17, 18
Y	US,A,4 049 861 (NOZARI MOHAMMAD S) 20.September 1977 siehe das ganze Dokument	1,2,4-6, 10-15
Y	US,A,4 619 949 (KISTNER JOHN F) 28.Oktober 1986 siehe das ganze Dokument	1,2,4-6, 10-15
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Februar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

4. 04 97

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 PatentAan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05176

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US,A,5 322 558 (WITTEKIND JURGEN ET AL)</p> <p>21.Juni 1994</p> <p>-----</p>	

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Int. Regales Aktenzeichen

PO 96/05176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-582265	09-02-94	DE-C- 4225780 US-A- 5482781	05-01-94 09-01-96
WO-A-9221729	10-12-92	DE-A- 4118184 AT-T- 127824 DE-D- 59203695 EP-A- 0587667	10-12-92 15-09-95 19-10-95 23-03-94
US-A-4049861	20-09-77	AU-B- 503610 CA-A- 1098246 CH-A- 605122 DE-A- 2609148 FR-A- 2303055 GB-A- 1546887 JP-C- 1332918 JP-A- 51126222 JP-B- 61001476 SE-B- 425501 SE-A- 7602448 AU-A- 1172676 BE-A- 839262	13-09-79 24-03-81 29-09-78 16-09-76 01-10-76 31-05-79 28-08-86 04-11-76 17-01-86 04-10-82 08-09-76 08-09-77 06-09-76
US-A-4619949	28-10-86	US-A- 4587169 AU-B- 578483 AU-A- 4527085 CA-A- 1270086 EP-A- 0175473 JP-A- 61060765	06-05-86 27-10-88 20-02-86 05-06-90 26-03-86 28-03-86
US-A-5322558	21-06-94	DE-A- 4138750 AT-T- 136078 CA-A- 2083549 DE-D- 59205843 EP-A- 0545180 ES-T- 2087406 JP-A- 5302300	27-05-93 15-04-96 27-05-93 02-05-96 09-06-93 16-07-96 16-11-93

